第 28 卷 第 2 期 2016年 3 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2 Mar. 2016

制革排污管盐结晶区混凝土硫酸盐侵蚀的研究

唐旭光[1,2] 谢友均[1] 龙广成[1] 马昆林[1]

1. 中南大学土木建筑学院 长沙 410075;
2. 湖南科技大学土木工程学院 湘潭 411201

摘要: 基于对制革工业园排污混凝土管破坏特征的现场调查和对混凝土的微观形貌及腐蚀产物的测试分析,探讨了污水对制革排污管混凝土的硫酸盐侵蚀破坏机理。结果表明,埋于地下的排污混凝土管,污水含有的硫酸盐对管内壁混凝土为半浸泡的盐侵蚀作用,内壁混凝土受化学腐蚀与物理侵蚀的双重复合作用。污水对管壁混凝土的化学腐蚀主要是低SO_4^{2-}浓度下的钙矾石型侵蚀 (EA)、碳硫硅钙石型硫酸盐侵蚀 (TSA)、高钙硅比C-S-H凝胶向低钙硅比C-S-H凝胶转化、钙矾石和碳硫硅钙石向石膏转化等。物理结晶侵蚀劣化则与盐的种类、环境温湿度及变动情况、混凝土的渗透性等因素相关。

关键词: 制革综合污水 埋地混凝土 硫酸盐侵蚀 盐结晶区 侵蚀机理

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)02-0103-06

Sulfate Attack on Concrete in Salt Crystallization Zone of Tannery Sewage Pipeline

TANG Xuguang[1,2], XIE Youjun[1], LONG Guangcheng[1], MA Kunlin[1]

1. School of Civil Engineering and Architecture, Central South University, Changsha 410075, China;

2. School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

Abstract: Deterioration process of concrete in salts crystallization zone of tannery sewage pipelines that half-buried (half-immersed) in sulfate solution environment was studied by examining the appearance and, microstructure and phase composition of the broken concrete sewage pipe, as well as the local environmental conditions, water quality analysis *etc*. It shows that concrete in salts crystallization regions that half-buried in sulfate solution environment is typically suffered from both of chemical corrosion and physical attack. The chemical corrosion processes includes the corrosion attacks of the formed products ettringite and thaumasite in low sulfate ion concentration, the transformation process of the C-S-H gel with high ratio of Ca to Si into depleted C-S-H gel, and the conversion process of ettringite and thaumasite into gypsum *etc*. The physical attack may be related to the type of salt species, temperature and humidity of environment, and the permeability of concrete.

Key words: tannery waste water, buried concrete, sulfate attack, salt crystallization zone, erosion mechanism

定稿日期: 2015-04-03

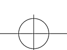
作者简介: 唐旭光,男,1974年生,博士生

通讯作者: 谢友均,E-mail: Xieyj@mail.csu.edu.cn,研究方向为先进土木工程材料及材料

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.078

1 前言

虽然科研工作者在混凝土硫酸盐侵蚀方面开展较多研究,但仍然没有明确的结论[1],特别在有关半埋混凝土的硫酸盐结晶区的劣化,一些结果相互矛



盾，用多孔材料盐结晶破坏经典理论或是硫酸盐化学腐蚀论均无法给出明确解释[2]。一些混凝土符合硫酸盐物理侵蚀定义，表面覆盖有大量的结晶盐，其破坏的主因仍然是化学腐蚀，生成钙矾石、石膏，碳硫硅钙石、Friedel盐及碱含量降低[3-7]等。liu等[8]在半浸泡在Na_2SO_4和$MgSO_4$溶液中水泥基材料中检测出大量的硫酸盐化学腐蚀产物，却未检测出Na_2SO_4或$MgSO_4$结晶物，发现产物特征及试件破坏特征与全浸泡实验基本一致。Ferraris等[9]在25 ℃室温下将相同的圆柱形混凝土试件半浸泡在相同浓度的Na_2SO_4溶液容器中，实验发现，环境湿度为0.8的试件经历75 d浸泡龄期出现大面积严重破坏，而环境湿度为0.3的试件出现窄范围浅度破坏。有研究显示，同强度等级且孔隙结构相近的混凝土因硅酸盐水泥化学成分 (特别是C_3A含量) 出现稍微变化，其破坏程度就会相差巨大并类似于全浸泡实验的结果[2]。用矿物掺合料部分取代水泥改善混凝土孔隙结构特征，却加剧在硫酸盐环境中的劣化[10,11]。在混凝土中掺入引气剂可改善混凝土孔隙结构，提高抗渗性，却不能显著提升其抗硫酸盐侵蚀性能[12]。上述现象似乎表明，半埋混凝土盐结晶区的硫酸盐结晶物理侵蚀破坏破坏机理具有局限性，硫酸盐化学侵蚀才是该部位混凝土破坏的真正原因[2]，环境温度和湿度变化、由毛细吸附作用引起混凝土水分蒸发仅仅会对化学腐蚀程度产生影响[13]。

硫酸盐化学腐蚀合理解释了半掩埋混凝土盐结晶区破坏出现与混凝土全浸泡有相同的腐蚀生成物及相类似的劣化趋势。基于上述观点，理论上同种离子 (SO_4^{2-}) 在相同浓度水平下具有相同反应特性 (反应速度和生成物质相同)，故Na_2SO_4和$MgSO_4$中的SO_4^{2-}对同一混凝土的破坏作用应相同。不仅如此，Mg^{2+}取代C-S-H中Ca^{2+}生成无胶结作用Mg-S-H，以及生成$Mg(OH)_2$消耗$Ca(OH)_2$将造成混凝土的脱钙，反而会加剧混凝土性能劣化，从而在$MgSO_4$环境下的混凝土具有更严重的破坏，这与半浸泡实验结果相左。同理，将全浸泡实验液的SO_4^{2-}的浓度提升至与半埋混凝土盐结晶区同等水平 (容易实现)，营造同等的侵蚀条件模拟半埋混凝土结晶区的侵蚀破坏，建立硫酸盐侵蚀快速实验方法，但既有诸多全浸泡方法实验水泥基材料抗硫酸盐侵蚀性能因严重与工程实际不相符而颇受非议。文献[8]研究发现，半浸泡在10%Na_2SO_4溶液中的水泥净浆试件表面结晶区孔溶液中SO_4^{2-}浓度至第四周时已接近饱和 (20 ℃时Na_2SO_4溶液的饱和浓度约为16.3%[14])，如果此时温度急剧降低 (Na_2SO_4溶液10 ℃时的饱和浓度约为8.3%；0 ℃时的饱和浓度约为4.7%)，由Na_2SO_4的溶解度曲线可知，在压力不变的情况下，孔隙中Na_2SO_4溶液的过饱和度高达2.0，则会结晶析出，产生结晶应力。如果，提高孔溶液的压力增加Na_2SO_4的溶解度并促使孔溶液向低压区流动，由作用力与反作用力的关系，毛细管壁产生渗透膨胀应力，造成混凝土膨胀开裂破坏。由此可见，无论是上述两种情况的任何一种，硫酸盐结晶区的混凝土是存在物理侵蚀劣化的。

我国制革总产量占世界总量的20%以上，制革工艺中残余的化工原料及化学反应的生成物对排污混凝土管腐蚀强烈[15,16]。常水位线以上的管壁混凝土有半埋混凝土硫酸盐侵蚀的典型特征，且制革综合废水中硫酸盐浓度和成分复杂，管内湿度大，研究管壁混凝土硫酸盐侵蚀特征有典型意义。更为重要的是，由于排污管埋于地下，混凝土腐蚀劣化难于发现，排污管破损后，造成废水外泄，有害重金属Cr^{3+}、Cr^{6+}等污染水资源或土壤中沉积。因此，保证制革工业园区排污管道混凝土健全耐久具有十分重要的意义。

2 实验方法

根据排污混凝土管埋设深度、管壁混凝土劣化外观、管周围填土情况以及当地气候综合分析，选取典型劣化管节进行取样，采用JEOL-JSM-6380LV型可变真空型扫描电镜 (SEM) 及自带的Oxford INIC能量散射光谱仪 (EDS) 对腐蚀形貌进行微观分析。采用D8 Advance型粉末X衍射仪分析 (XRD) 腐蚀产物，仪器加速电压0.5~30 kV，高真空模式解析能力为3~10 nm，Cu靶，$2\theta=(-110^{\circ}\sim168^{\circ})$，管压30 kV。对制革排污管不同工段的水质进行取样分析，分析结果见表1所示。

3 结果与讨论

3.1 混凝土劣化外观

排污管所在地以中山丘陵地貌为主，属中亚热带季风气候区，年平均降雨量1568.4 mm，一年中的80%的降水在3月至9月，年平均气温为17.8 ℃。极端最高气温43.2 ℃，极端最低气温-10.7 ℃。排污管道污水充盈度以周内作息时间基本呈周期性变动，水量变化主要集中在每天的9~19时，10时、15时和18时是排水高峰。一般而言，制革准备工段废水pH值在10左右，色度重，悬浮物多，pH值最高可达11，最低为2左右，含Cr废水量占总废水量15%~20% (体积分数)，灰碱脱毛的废液中硫化物含量可达2000~6000 mg/L。原皮保藏、浸酸和鞣制工序产生大量氯化物及硫酸盐、化学需氧量指数

COD_{cr}、生化需氧量指数 BOD_5 和固体悬浮物SS含量均非常高[17]。其中，氯化物及硫酸盐对混凝土和钢筋混凝土有强烈侵蚀作用。

排污管道开挖出露后，管顶覆土颜色新鲜，管节接头及管侧填土局部颜色灰紫，呈晕状扩散，土壤潮湿或过湿。排污管道外管壁混凝土呈浅灰色，无明显肉眼可见的宏观裂缝或腐蚀劣化痕迹。内管壁腐蚀严重，受腐蚀区混凝土可见大量白色或灰白色腐蚀产物，疏松多孔，骨料外露。管道混凝土腐蚀由内向外壁发展，沿截面厚度由内向外，颜色呈白灰色向浅灰色渐变，腐蚀呈分阶段发展的特征明显，过渡区混凝土颜色灰白，强度稍高，可见微裂缝及少许腐蚀产物。内壁混凝土剥落，受力截面大幅减薄 (局部厚度由原来8~10 cm减至2~3 cm)。

3.2 混凝土腐蚀微观特征

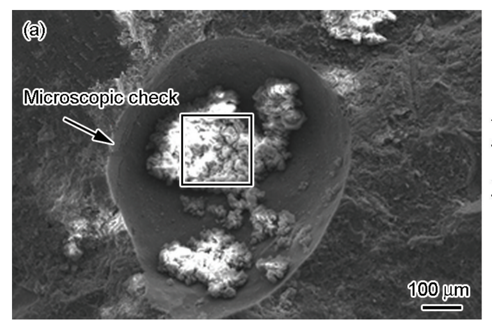
分别对管道外壁、内壁腐蚀区、腐蚀过渡区的混凝土取样，分析结果如图1~5所示。图1为混凝土外管壁混凝土局部腐蚀区的微观形貌和测点能谱。外管壁腐蚀区混凝土试样在X100视野内，发现宏观裂缝和刨花状团簇物状硫酸盐腐蚀可疑物，对该区域进行能谱扫描，谱图显示以O，Al，Si，S和Ca为主，质量分数比约为O∶Al∶Si∶S∶Ca=78.23∶3.59∶0.55∶5.25∶12.38 (折算成原子数量比：48.9∶1.33∶0.2∶1.64∶3.1)。可疑物中S含量较高，以Ca，Al，O和S等元素为主，Si微量，推断该产物是硫酸盐腐蚀生成物，由原子组成情况认定为硫酸钙与钙矾石的共存体。

图2和3分别为为外壁未腐蚀区的微观形貌及测点能谱，管壁混凝土的结构致密，可见大量的水化产物密实堆积，偶见少许空洞和微裂缝。选点测试元素组成情况，图中其S含量均较低，图2中含Si和Ca为主，推断其为水合物C-S-H凝胶，谱图3中含Fe，Al，Si和Ca为主，推断其为水泥组分 C_4AF 的水

表1 制革废水水质特征

Table 1 Characteristics of tannery wastewater

Item	pH value	COD_{cr} mg·L⁻¹	SS mg·L⁻¹	Cr^{3+} mg·L⁻¹	SO_4^{2-} mg·L⁻¹	BOD_5 mg·L⁻¹	NH_3-N mg·L⁻¹	Cl^- mg·L⁻¹
Wastewater of provision process	11~13	6000	3600	70	500	1800	300	2000
Tanning synthetic wastewater	7~9	3800	2500	50	350	1500	200	1750
Requirements of treated quality (GB8978-96)	6~9	100	70	1.5	1.0	20	15	1000



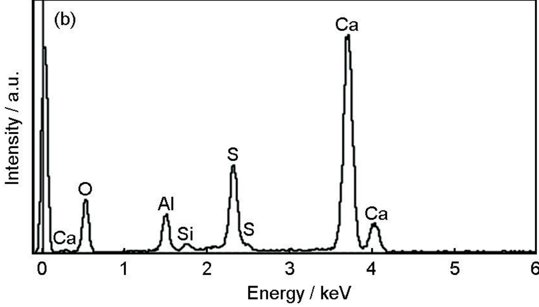
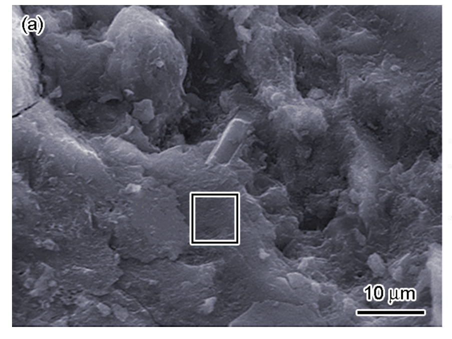


图1 外壁腐蚀区试样SEM像及EDS谱

Fig.1 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of sample from the outer wall of corrosion



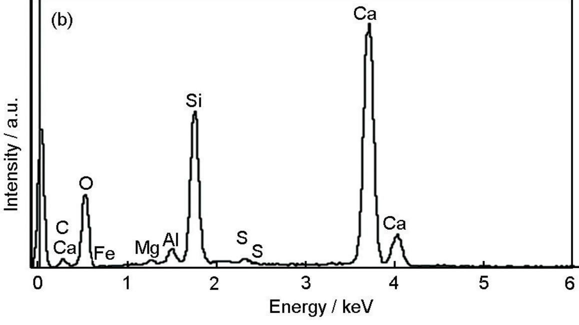
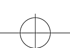


图2 外壁未腐蚀区C-S-H凝胶SEM像及EDS谱

Fig.2 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of C-S-H gel from the outer wall of intact area



合物。

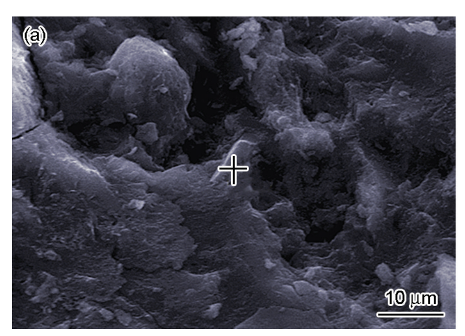
图4为腐蚀过渡区的微观形貌，可以发现在腐蚀过渡区混凝土试样中可见水化物凝胶体出现数条发育的开口型短裂缝，裂缝内不规则分布大量针状结晶体。能谱扫描发现，腐蚀区的S，Al的组成含量高，从腐蚀过渡区向腐蚀区混凝土试样中S含量逐渐增高，水化产物的Ca/Si比因腐蚀程度的增加逐步降低，印证了硫酸盐的化学腐蚀过程中伴随有水化产物C-S-H凝胶体的转变。

图5为内壁腐蚀区混凝土试样的微观形貌及区域的EDS谱图。由图可以看出，即使在低倍放大倍数下，内壁腐蚀区混凝土可见大量发育性裂缝，贯穿或非贯穿，纵横交错、裂缝宽度不等，裂缝将基体分割成若干小块，过渡区混凝土的裂缝数量相对腐蚀区混凝土的裂缝数稍少，仍然可见多条裂缝发育。

为确认制革排污管混凝土硫酸盐侵蚀产物，对受腐蚀的管壁混凝土取样，破碎剔除骨料颗粒后放入碾钵中，加无水乙醇并磨细成粉，待试样干燥后取样XRD分析其组成，XRD分析结果如图6所示。X表明，试样的主要物相有石英、碳酸钙、水合硫铝酸钙、石膏、硫酸钠等，其中石英和碳酸钙可能由集料引入、混凝土的碳化产生或者是硫酸盐腐蚀产物，碳硫硅钙石、钙矾石、石膏等是混凝土受硫酸盐化学腐蚀生成。

3.3 讨论

混凝土污水管一般埋深为3~5 m，位于恒温带之上，地温大致在15~25 ℃之间并随四季呈小幅度变动。受制革工序、生产淡旺季等影响，管内制革污水常年不断，水量及水质变动大，污水中富含的SO_4^{2-}渗透扩散进入管壁混凝土引起腐蚀劣化。硫酸



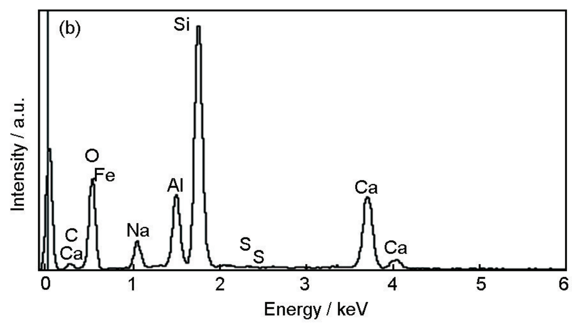
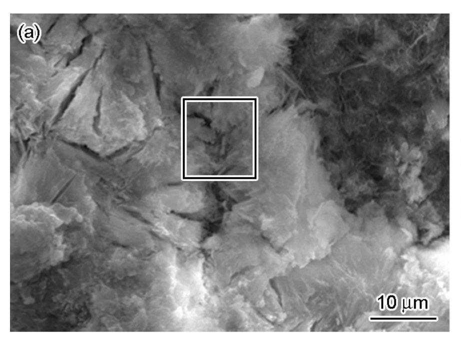


图3 外壁未腐蚀区钙矾石SEM像及EDS谱

Fig.3 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of ettrin gite from the outer wall of intact area



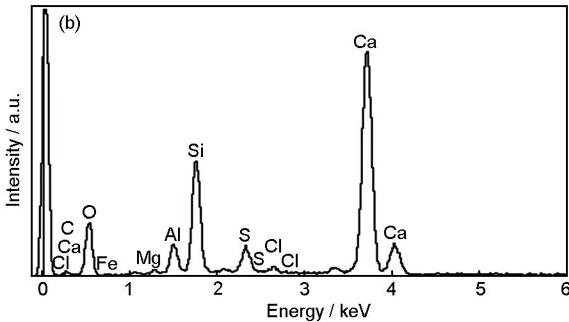
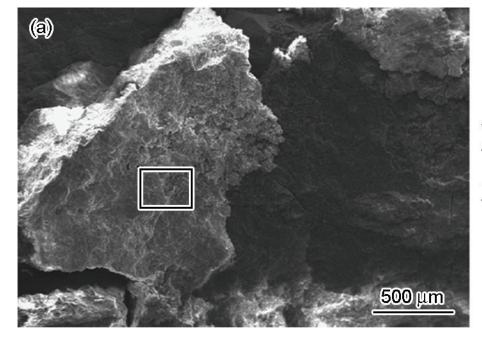


图4 腐蚀过渡区试样的SEM像及EDS谱

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of sample from the interfacial transition zones



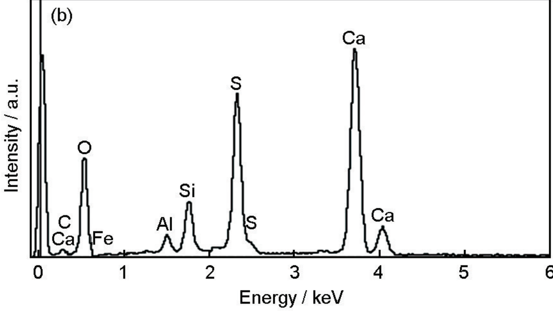
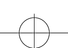


图5 管内壁腐蚀区试样的SEM像及EDS谱

Fig.5 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of sample from the inner wall of corrosion



盐在低pH值条件下，容易生成石膏晶体，在pH值不高的情况下，混凝土发生石膏型侵蚀的阀值浓度为1400 mg/L，pH值大于12.45或者更高时，生成石膏要求的SO_4^{2-}浓度阀值更高[18]。水质分析结果显示，制革综合废水的pH值一般在7~9之间，SO_4^{2-}的一般浓度在500 mg/L以下，所以溶液的pH值和SO_4^{2-}的浓度均不利于石膏的生成，故最先可能发生的是钙矾石型硫酸盐腐蚀，但制革工艺的鞣制 (铬鞣与复鞣) 工序排放的废水的pH值在4.0左右，该段废水未经处理和混合前，将引起石膏型化学腐蚀，主要的反应方程为：

$$3CaO\cdot Al_2O_3+3Ca^{2+}+3SO_4^{2-}+26H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O \quad (1)$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot Ca(OH)_2\cdot xH_2O+2Ca^{2+}+3SO_4^{2-}+(31-x)H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O \quad (2)$$

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot CaSO_4\cdot xH_2O+2Ca^{2+}+2SO_4^{2-}+(32-x)H_2O\rightarrow 3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O \quad (3)$$

当孔溶液中$Ca(OH)_2$不断被消耗，混凝土中羟钙石将溶解补充孔溶液中的OH^-，引起混凝土中性化发展，高钙硅比的C-S-H凝胶不再稳定存在并向低钙硅比C-S-H凝胶转变。

当溶液的pH值和SO_4^{2-}离子浓度满足生成石膏的条件时，将发生石膏型硫酸盐侵蚀。同时，随着混凝土中性化发展和硫酸盐侵蚀进行，在高碱性条件下能稳定存在的水化产物以及硫酸盐侵蚀的生成物都变得不稳定，如：钙矾石在pH值低于11.5时分解生成石膏[19]；碳硫硅钙石在溶液pH值从10.5下降至7.0时分解成碳酸钙和其他的一些含钙产物[20,21]。水化产物的分解引起混凝土内部结构发生明显变化，结构疏松、开裂，性能急剧下降，主要的反应化学方程为：

$$3CaO\cdot Al_2O_3\cdot 3CaSO_4\cdot 32H_2O+4SO_4^{2-}+8H^+\rightarrow 4CaSO_4\cdot 2H_2O+2Al(OH)_3+12H_2O \quad (4)$$

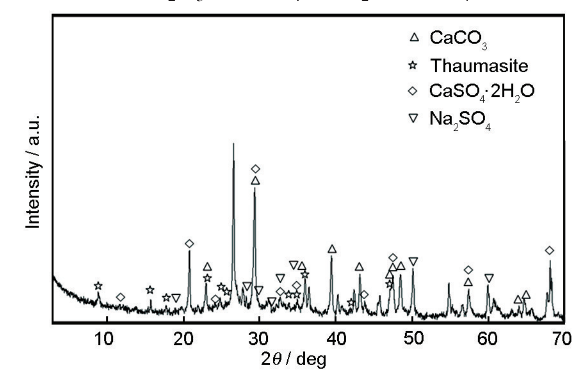


图6 受腐蚀混凝土XRD谱

Fig.6 XRD spectrum of the corroded concrete

混凝土的干湿状态变动会促成石膏晶体的生成。硫酸盐随混凝土吸入湿分进入孔隙内部，但混凝土排泄湿分过程中，因二者扩散特性不同，硫酸盐不会被同等排泄，更不会随水分的蒸发而对外排出。所以，在含盐环境下，混凝土干湿变动的过程是混凝土中硫酸盐浓度累积上升的过程。因混凝土污水管埋置于地面以下且管内污水常年未断流，水分蒸发弥留在管道内，空气相对湿度高 (接近于1) 且温度基本恒定。常水位线以上的混凝土因毛细管现象提升含盐污水溶液并向空气中蒸发，盐分在混凝土孔隙中累积，管内相对湿度高，水分蒸发量小且空气中水分在管内部表面冷凝，从而整个污水管壁混凝土近饱和状态，干湿界面区难于形成，非浸泡区的管壁混凝土在高饱和状态下，硫酸根离子在浓度梯度作用下扩散迅速，形成高浓度均匀分布，非常年浸泡区的混凝土的硫酸盐的侵蚀劣化以高浓度石膏型化学侵蚀为主，反应化学方程为：

$$C-S-H+SO_4^{2-}+2H_2O\rightarrow Ca-depleted\ C-S-H(amorphous\ \ silica)+CaSO_4\cdot 2H_2O \quad (5)$$

由管外壁混凝土、过渡区混凝土、内壁混凝土的SEM像及EDS图谱分析结果可知，由于低温和流动水环境有碳酸根离子的供应者，混凝土因生成碳硫硅钙石膨胀性产物而劣化破坏，由于碳硫硅钙石型腐蚀的过程复杂，其形成条件和生成机理虽存有争议，但碳硫硅钙石型硫酸盐腐蚀在国内外众多工程实例中得到证实，且腐蚀易在低温环境下的地下混凝土结构中发生。制革综合废水中富含油脂，油污混合物粘附在混凝土管壁上并被某些细菌、霉菌等水解生成甘油和脂肪酸并进行代谢。甘油在有氧条件下生成丙酮并继续氧化成乙酰辅酶，进入TCA循环；无氧下代谢产生简单的酸、酮等中间物。脂肪酸在有氧下发生β-氧化，生成乙酸，并转化成乙酰辅酶A进入TCA循环，生出CO_2、H_2O产物；无氧下分解成简单的酸、CO_2、H_2O等物质。某些细菌和霉菌对油脂的代谢作用，产生CO_2成为混凝土的碳硫硅钙石型腐蚀中碳酸根离子的供应者，硫酸盐腐蚀的方程式如下[22]：

$$3Ca^{2+}+SO_4^{2-}+CO_3^{2-}+\left[Si(OH)_6\right]^{2-}+15H_2O=Ca_3\left[Si(OH)_6\right](CO_3)(SO_4)\cdot 15H_2O \quad (6)$$

污水中硫酸盐被生长在淤泥中的硫酸盐还原菌还原成H_2S，H_2S在好氧环境下，尤其是在气液界面处被氧化硫杆菌氧化成H_2SO_4，继而与混凝土的$Ca(OH)_2$反应，生成石膏，引起混凝土溶蚀性劣化[23]，

在气液界面处砂浆流失和石子裸露，反应方程式为：

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2H_2O \quad (7)$$

综合对现场气候条件、污水管的埋置及管内污水水量和水质变动，结合混凝土劣化外观和腐蚀产物的微观形貌，管道混凝土的硫酸盐侵蚀有多重特性，常水位线下管壁混凝土经受污水的滤析和硫酸盐化学腐蚀，混凝土腐蚀劣化由内壁向外壁发展。制革排污管常水位线上部的管壁混凝土为半埋混凝土硫酸盐侵蚀，虽然蒸发和水位变动造成混凝土干湿交替，致使混凝土孔隙内硫酸盐浓度累积，但由于管内空气的湿度高，湿分的冷凝使得内管壁表面液相饱和，盐分在浓度梯度作用下扩散迅速，从而内管壁混凝土虽然孔隙内盐分浓度高，但不出现表面盐结晶现象，故其劣化的主要原因为化学腐蚀破坏，蒸发作用和干湿变动对化学腐蚀起促进作用。

4 结论

制革排污管壁为半埋混凝土硫酸盐侵蚀，邻近水位线上部的混凝土呈现剥落破坏为特征的严重劣化，由于管内空气湿度高，温度变动小，半埋混凝土盐结晶区 (邻近水位线上部的混凝土) 的硫酸盐侵蚀为以化学腐蚀为主的复合型侵蚀，化学腐蚀与盐物理侵蚀具有竞争性和相长性。

制革排污管的管壁混凝土常水位线以下为低SO_4^{2-}浓度下的钙矾石型腐蚀和污水渗滤侵蚀，常水位线以上起初为低SO_4^{2-}浓度下的钙矾石型腐蚀，伴随出现高钙硅比C-S-H凝胶向低钙硅比C-S-H凝胶转化和凝胶体出现裂缝，一旦混凝土中性化的pH值和累积的SO_4^{2-}浓度满足生成石膏的条件，侵蚀反应生成石膏，已经形成的钙矾石向石膏转化，导致大量的石膏产物形成。

参考文献

[1] Neville. A. The confused world of sulfate attack on concrete [J]. Cem. Concr. Res., 2004, 34(8): 1275

[2] 邓德华, 刘赞群, De Schutter G等. 关于“混凝土硫酸盐结晶破坏”理论的研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(2): 175

[3] Ma K L, Xie Y J, Long G C, et al. Deterioration characteristics of cement mortar by physical attack of sodium sulfate [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(10): 1376

[4] Folliard K J, Sandberg P. Mechanisms of Concrete Deterioration by Sodium Sulfate Crystallization [M]. ACI SP-145, 1994: 933

[5] Reading T J. Physical Aspects of Sodium Sulfate Attack on Concrete [M]. ACI SP-77, 1982: 75

[6] Crammond N. The occurrence of thaumasite in modern construction- A review [J]. Cem. Concr. Res., 2002, 24(3/4): 393

[7] Hu M Y, Long F M, Tang M S. The thaumasite form of sulfate attack in concrete of Yongan dam [J]. Cem. Concr. Res., 2006, 36 (10): 2006

[8] Liu Z Q, Xiao J, Huang H, et al. Physicochemical study on the interface zone of concrete exposed to different sulfate solutions [J]. J. Wuhan Univ. Technol. Mater. (Sci. Ed.), 2006, 21(z1): 167

[9] Ferraris C F, Stutzman P E, Snyder K A. Sulfate resistance of concrete: A new approach [A]. Research and Development Information PCA R & D Serial [C]. Washington, 2006

[10] Stark D. Durability of Concrete in Sulfate Environments [M]. RD 129, Portland Cement Association, 2002

[11] Mcmillan F R, Stantion T E, Tyler I L, et al. Long-time study of cement performance in concrete [A]. Concrete Exposed of Sulfate Solis [C]. Washington; PCA, 1949

[12] Irassar E F, Di Maio A, Batic O R. Sulfate attack on concrete with mineral admixtures [J]. Cem. Concr. Res., 1996, 26(1):113

[13] Young J F. Sulfate attack (letter to editor) [J]. Concr. Int., 1998, 20 (8): 7

[14] Haynes H, Oneill R, Neff M, et al. Salt weathering distress on concrete exposed to sodium sulfate environment [J]. ACI Mater. J., 2008, 105(1): 35

[15] 唐咸燕, 肖佳, 陈烽等. 混凝土的细菌腐蚀 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2007, 27(6): 373

[16] 潘一, 孙林, 杨双春等. 国内外管道腐蚀与防护研究进展 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 77

[17] 魏家泰. 制革废水处理设计运行中若干问题讨论 [J]. 给水排水, 2001, 27(8): 52

[18] Bellmann F, Moser B, Stark J. Influence of sulfate solution concentration of the information of gypsum in sulfate resistance test specimen [J]. Cem. Concr. Res., 2006, 36(2): 358

[19] Santhanam M, Cohen M D, Olek J. Sulfate attack research whither now? [J]. Cem. Concr. Res., 2004, 31(8): 1275

[20] Zhou Q, Hill J, Byars E A, et al. The role of pH in thaumasite sulfate attack [J]. Cem. Concr. Res., 2006, 36(1): 160

[21] Hagelia P, Sibbick R G. Thaumasite and secondary calcite in some Norwegian concretes [J]. Cem. Concr. Res, 2003, 25(8): 1131

[22] Crammond N. The occurrence of thaumasite in modern construction-A review [J]. Cem. Concr. Com., 2002, 24: 393

[23] 张小伟, 韩静云, 田永静等. 模拟城市生活污水对混凝土的加速腐蚀 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(4): 234

